

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3428252 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 28 252.1  
㉑ Anmeldetag: 31. 7. 84  
㉒ Offenlegungstag: 21. 2. 85

⑤1 Int. Cl. 3:  
C 04 B 35/48  
C 04 B 35/64  
B 22 D 41/08

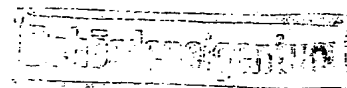
DE 3428252 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
11.08.83 JP P147076-83

⑦1 Anmelder:  
Toshiba Ceramics Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:  
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klunker, H.,  
Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000  
München

⑦2 Erfinder:  
Sugie, Masuo, Tokoname, Aichi, JP; Kurihara, Koji,  
Nishiokitama, Yamagata, JP; Aiba, Yoshiro, Anjo,  
Aichi, JP; Maeda, Toshiaki; Nishiokitama, Yamagata,  
JP



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt

Ein feuerfester Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer hohen mechanischen Festigkeit, der aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt hat, kann hergestellt werden nach einem Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die aus mindestens einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO, CaO und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und

Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen sintern und gleichzeitig das Zirkoniumdioxid-stabilisiert wird.

*Process for manufacturing  
a  $ZrO_2$  refractory body  
during which the body  
is *in situ* impregnated.*

K 21 756K/3

TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.  
26-2 Nishi-Shinjuku 1-chome,  
Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

- 10    Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkonium-  
         dioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt

15                    P a t e n t a n s p r ü c h e

1.    Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers,  
der aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid  
20 besteht und eine vorgegebene Gestalt hat,    g e k e n n -  
         z e i c h n e t    durch die folgenden Stufen:  
Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver  
aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen  
System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die be-  
25 stehen aus mindestens einer Substanz, die ausgewählt wird  
aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO, CaO  
und  $Y_2O_3$ ; und  
Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise ge-  
formten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß  
30 eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und gleichzei-  
tig eine Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.
2.    Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Brennen bei einer Temperatur von 1600 bis 1850°C durch-

1 geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Brenntemperatur 1700 bis 1850°C beträgt.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen ausreichend klein sind,  
so daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböff-  
nung 44 µm) passieren.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teil-  
chen 0,5 bis 5 µm beträgt.

15 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Stabilisatorteilchen genügend klein sind, so daß  
sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung  
44 µm) passieren.

20 7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mischen der feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen mit  
den feinen Teilchen des Stabilisators in einer Menge von  
nicht weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht  
von Zirkoniumdioxid- und Stabilisatorteilchen, erfolgt zur  
25 Herstellung des gemischten Pulvers.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mischen der feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen mit  
den feinen Stabilisator-Teilchen in einer Menge von nicht  
30 mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zirko-  
niumdioxid- und Stabilisatorteilchen, erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mischen außerdem umfaßt die Zugabe eines Bindemit-  
35 tels zu den feinen Zirkoniumdioxid- und Stabilisatorteil-  
chen und das Granulieren der durch das Bindemittel gebun-  
denen Mischung aus den feinen Zirkoniumdioxid- und Stabili-  
sator-Teilchen.

- 1 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Mischen außerdem umfaßt das Mahlen der Zirkoniumdi-  
oxid- und Stabilisatorpartikel zu feinen Teilchen beim  
Mischen der Zirkoniumdioxid-Teilchen mit den Stabilisator-  
5 Teilchen.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen Baddeleyit-Teilchen ent-  
halten oder darstellen.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Zirkoniumdioxid durch Zersetzen und Raffinieren von  
Zirkon erhalten wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Stabilisator im wesentlichen aus  $MgO$  besteht.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Stabilisator im wesentlichen aus  $CaO$  besteht.
- 20 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Stabilisator im wesentlichen aus  $Y_2O_3$  besteht.
16. Feuerfester Formkörper aus mindestens teilweise sta-  
25 bilisiertem Zirkoniumdioxid mit einer vorgegebenen Ge-  
stalt, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfah-  
ren hergestellt ist, das die folgenden Stufen umfaßt:  
Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pul-  
ver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem  
30 monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-  
Teilchen, die aus mindestens einer Substanz bestehen, die  
ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen  
besteht aus  $MgO$ ,  $CaO$  und  $Y_2O_3$ ; und  
Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise ge-  
35 formten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen,  
daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und  
eine gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids  
bewirkt werden.

1

B e s c h r e i b u n g

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt.

Zirkoniumdioxid ist bekannt als ein spezifisches oder ein-  
10 zigartiges feuerfestes (schwerschmelzbares) Material, dessen Wärmeausdehnung und -kontraktion irreversibel sind und es ist auch bekannt, daß die Zugabe eines Stabilisators, wie MgO, CaO oder  $Y_2O_3$ , zu Zirkoniumdioxid dazu dient, das Zirkoniumdioxid zu stabilisieren.

15

Die im Handel erhältlichen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer vorgegebenen Gestalt werden im allgemeinen hergestellt, indem man den Stabilisator Zirkoniumdioxid in einem vorher festgelegten Verhältnis zusetzt,  
20 diese Mischung elektrisch aufschmilzt und dann erstarren läßt zur Herstellung von sogenanntem elektrogeschmolzenem Zirkoniumdioxid, dieses elektrogeschmolzene Zirkoniumdioxid zu feinen Teilchen pulverisiert, aus den feinen Teilchen des elektrogeschmolzenen Zirkoniumdioxids die  
25 vorgegebene Gestalt formt und das auf diese Weise elektrogeschmolzene und geformte teilchenförmige Zirkoniumdioxid brennt.

Der unter Anwendung dieses konventionellen Verfahrens hergestellte feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper ist jedoch  
30 verhältnismäßig hochporös mit einer scheinbaren Porosität in der Größenordnung von 17 bis 20 % und er weist auch unbefriedigende mechanische und physikalische Eigenschaften, beispielsweise eine unbefriedigende Biegefestigkeit, auf.  
35 Darüber hinaus ist ein solcher feuerfester Zirkoniumdioxid-Formkörper nicht hochbeständig gegen Abplatzen (Ablösung). Deshalb werden die konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien kaum für bestimmte Verwendungszwecke,

- 1 wie z.B. als stationäre Platte und als Schieber-Platte  
eines Schieber-Systems für eine Gießpfanne oder einen  
anderen ähnlichen Behälter, wie z.B. einen Tundish, wo  
eine hohe Beständigkeit gegen Abplatzen (Ablösung) erfor-  
5 derlich ist, eingesetzt.

Außerdem hat der konventionelle feuerfeste Zirkoniumdioxid-  
Formkörper den Nachteil, daß die Teilchen um seine Ober-  
fläche herum zum Abplatzen (Ablösen) neigen oder beim  
10 Polieren der Oberfläche von der Oberfläche entfernt werden  
aufgrund seiner geringen Festigkeit, was zu einer Beein-  
trächtigung (Verschlechterung) der Oberflächenglätte führt.

Ein anderes konventionelles Verfahren zur Herstellung  
15 eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers mit einer  
vorgegebenen Gestalt umfaßt die Bildung der vorgegebenen  
Gestalt aus einem Pulver aus sogenanntem "gebranntem Zir-  
koniumdioxid" und das Brennen oder Sintern des Pulvers bei  
einer Temperatur von etwa 1650°C. Das im Handel erhältli-  
20 che Pulver aus dem gebrannten Zirkoniumdioxid besteht aus  
stabilisierten Zirkoniumdioxid-Teilchen, die hergestellt  
wurden durch Mischen von Zirkoniumdioxid-Teilchen mit ei-  
ner Teilchengröße von etwa 0,5 bis 5 µm mit Stabilisator-  
Teilchen einer Größe von 0,5 bis 10 µm, Brennen dieser  
25 Mischung bei einer Temperatur von etwa 1650°C unter Bil-  
dung eines stabilisierten Zirkoniumdioxids, und Pulverisi-  
eren des stabilisierten Zirkoniumdioxids zur Herstellung  
von feinen Teilchen aus dem gebrannten Zirkoniumdioxid.

30 Der bei diesem konventionellen Verfahren erhaltene feuer-  
feste Zirkoniumdioxid-Körper ist jedoch ebenfalls relativ  
porös, hat ein niedriges spezifisches Schüttgewicht und  
ein niedriges scheinbares spezifisches Gewicht und ist in  
bezug auf seine Festigkeit, wie z.B. die Druckfestigkeit  
35 und Biegefestigkeit, unzureichend oder unbefriedigend für  
die Verwendung beispielsweise als stationäre oder  
Schieber-Platte des Schieber-Systems zum Steuern bzw.  
Kontrollieren der Fließrate von geschmolzenem Stahl.

1 Es wurde nun versucht, feuerfeste Zirkoniumdioxid-Materialien, die im wesentlichen eine hohe Korrosionsbeständigkeit haben, für die Herstellung eines feuerfesten Formkörpers, wie z.B. eine stationäre oder Schieber-Platte des Schieber-Systems, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen soll, zu verwenden durch Eliminieren oder Vermindern der Mängel der konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien, wie z.B. ihrer unbefriedigenden mechanischen Festigkeit.  
5  
10 Darauf beruht die vorliegende Erfindung.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers zu schaffen, der nicht nur eine hohe Korrosionsbeständigkeit, sondern auch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Biegefestigkeit, aufweist, sowie auch einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer hohen mechanischen Festigkeit und dgl. bereitzustellen, der nach diesem Verfahren erhalten werden kann.  
15  
20

Das obengenannte Ziel kann erfindungsgemäß erreicht werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid, der eine vorgegebene Gestalt hat, das die folgenden Stufen umfaßt:  
25

Formung der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver von feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die mindestens aus einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus  
30  $MgO$ ,  $CaO$  und  $Y_2O_3$ , und

Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und eine  
35 gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.

- 1 Durch Verwendung des gemischten Pulvers aus den feinen  
Zirkoniumdioxid-Teilchen des monoklinen Systems und den  
feinen Stabilisator-Teilchen ist es nach dem erfindungsge-  
mäßigen Verfahren möglich, einen feuerfesten Formkörper aus  
5 Zirkoniumdioxid mit einem verhältnismäßig hohen Grad der  
Stabilisierung nach dem Brennen des gemischten Pulvers her-  
zustellen. Weil die Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen  
und die Stabilisierung des Zirkoniumdioxids beim Brennen  
gleichzeitig bewirkt werden, indem man das vorgeformte  
10 gemischte Pulver aus den Zirkoniumdioxid-Teilchen des mono-  
klinen Systems und den Stabilisator-Teilchen nach dem er-  
findungsgemäßen Verfahren brennt, wird insbesondere die  
Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen gefördert und es ist  
möglich, einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit  
15 der vorgegebenen Gestalt zu erhalten, der dichter und mecha-  
nisch fester ist als ein solcher, wie er nach den konventio-  
nellen Verfahren erhalten wird, bei denen die Stabilisierung  
und die Sinterung getrennt durchgeführt werden, d.h. bei  
denen die Sinterung nach der Stabilisierung des Zirkonium-  
20 dioxids durchgeführt wird.

Der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie er gemäß  
bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfah-  
rens erhalten wird, weist eine höhere Druckfestigkeit und  
25 Biegefestigkeit sowie auch eine verbesserte Beständigkeit  
gegen Abplatzen (Ablösung) und Reißen auf als feuerfeste  
Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie sie nach konventionellen  
Verfahren erhalten werden.

- 30 Um diese Effekte zu maximieren, haben sowohl die Zirkonium-  
dioxid-Teilchen als auch die Stabilisator-Teilchen vorzugs-  
weise eine geringe Größe, weil die Geschwindigkeit der  
Stabilisierungsreaktion und der Grad der Sinterung niedrig  
werden, wenn die Teilchen zu groß sind. Es ist daher be-  
35 vorzuzug, daß sowohl die Zirkoniumdioxid-Teilchen als auch  
die Stabilisator-Teilchen eine derart geringe Größe auf-  
weisen, daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen  
(Sieböffnung 44  $\mu\text{m}$ ) passieren. Vorzugsweise liegt die durch-



1 schnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teilchen in der  
Größenordnung von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Wenn die durchschnittli-  
che Größe der Zirkoniumdioxid-Teilchen weniger als 0,5  $\mu\text{m}$   
beträgt, beträgt die Kontraktion oder Schrumpfung der feuer-  
5 festen Materialien beim Brennen mehr als 10 %. Es wird da-  
her schwierig, die vorgegebene Gestalt des feuerfesten  
Formkörpers zu erzielen. Darüber hinaus besteht die Gefahr,  
daß der gebildete feuerfeste Körper weniger beständig  
wird gegen Abplatzen und Ablösung wegen der übermäßig  
10 niedrigen scheinbaren Porosität von weniger als 10 % in  
dem gebildeten feuerfesten Formkörper.

Das Zirkoniumdioxid des monoklinen Systems kann beispiels-  
weise natürlicher oder in der Natur vorkommender Baddeleyit  
15 oder ein Zirkoniumdioxid eines solchen Typs sein, wie er  
durch Zersetzung und Raffinierung von Zirkon erhalten wird.

Der Mengenanteil der Stabilisator-Teilchen in dem gemisch-  
ten Pulver aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator sollte vor-  
20 zugsweise innerhalb eines begrenzten Bereiches liegen. Wenn  
der Mengenanteil des Stabilisators zu niedrig ist, besteht  
die Gefahr, daß das Zirkoniumdioxid in dem feuerfesten  
Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie er nach dem Brennen erhal-  
ten wird, nicht in dem gewünschten Grade stabilisiert ist,  
25 was dazu führt, daß die Gefahr besteht, daß der gebildete  
feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper reißt durch eine ab-  
norme Ausdehnung desselben beim Kristallphasenübergang des  
Zirkoniumdioxids und daß die Biegefestigkeit des feuerfe-  
sten Zirkoniumdioxid-Formkörpers abnehmen kann.

30

Wenn andererseits der Mengenanteil des Stabilisators zu  
hoch ist, besteht die Gefahr, daß der gebildete feuerfeste  
Zirkoniumdioxid-Formkörper weniger beständig ist gegen  
Korrosion durch den geschmolzenen Stahl und/oder die  
35 Schlacke.

Aus den vorstehend angegebenen Gründen wird der Mengenan-  
teil der Stabilisator-Teilchen in den gemischten Teilchen

- 1 aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator vorzugsweise so ge-  
wählt, daß er innerhalb eines Bereiches von 2 bis 6 Gew.-%,  
bezogen auf das Gesamtgewicht der gemischten Teilchen aus  
Zirkoniumdioxid und Stabilisator, liegt. Wenn der Mengenan-  
5 teil mehr als 6 Gew.-% beträgt, weist der gebildete feuer-  
feste Zirkoniumdioxid-Formkörper einen hohen Wärmeausdeh-  
nungskoeffizienten auf und seine Beständigkeit gegen Ab-  
platzen bzw. Reißen ist geringer.
- 10 Vorzugsweise wird den Teilchen nach oder gleichzeitig  
mit dem Mischen der Teilchen aus Zirkoniumdioxid und Sta-  
bilisator ein Bindemittel zugesetzt. Bei dem Bindemittel  
kann es sich um ein organisches Bindemittel, wie z.B.  
CMC (Carboxymethylcellulose oder ein Natriumderivat da-  
15 von), PVA (Polyvinylalkohol) und Abfallpulpenliquor, oder  
ein anorganisches Bindemittel, wie z.B. Wasser, handeln.  
Die Mischung aus den Teilchen aus Zirkoniumdioxid und  
Stabilisator, die durch das Bindemittel gebunden ist, wird  
dann granuliert.
- 20 Das Brennen des gemischten Pulvers aus Zirkoniumdioxid  
und Stabilisator, das mittels des Bindemittels granuliert  
worden ist, wird durchgeführt, nachdem das granuliert ge-  
mischte Pulver zu der vorher festgelegten oder gewünschten  
25 Gestalt für die Verwendung als feuerfester Formkörper mit-  
tels einer geeigneten Formgebungsapparatur, falls erfor-  
derlich, geformt worden ist. Das Brennen wird vorzugsweise  
in einer oxidierenden Atmosphäre, beispielsweise in Luft,  
bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von 1600 bis  
30 1850°C, vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 1700 bis  
1850°C, durchgeführt, so daß sowohl die Reaktion zur Stabi-  
lisierung des Zirkoniumdioxids als auch die Sinterung der  
Zirkoniumdioxid-Teilchen gleichzeitig und parallel zuein-  
ander ablaufen. Die Brenntemperatur kann gewählt werden in  
35 Abhängigkeit von den Teilchengrößen des verwendeten pulveri-  
sierten Zirkoniumdioxids und des verwendeten pulverisier-  
ten Stabilisators, wenn jedoch die Brenntemperatur zu  
niedrig ist, besteht im allgemeinen die Gefahr, daß sowohl

1 die Stabilisierungsreaktion als auch die Sinterung nicht  
in der gewünschten Rate und/oder nicht bis zu dem gewünsch-  
ten Grad ablaufen, während dann, wenn die Brenntemperatur zu  
hoch ist, die Gefahr besteht, daß die Vorform des granulier-  
5 ten gemischten Pulvers übermäßig stark kontrahieren oder  
schrumpfen kann beim Brennen des resultierenden feuerfesten  
Formkörpers, was nicht nur zu Schwierigkeiten bei der Er-  
zielung der vorgegebenen Gestalt oder Größe des feuerfesten  
Zirkoniumdioxid-Formkörpers, sondern auch zu einer über-  
10 mäßig niedrigen oder geringen Porosität des feuerfesten  
Zirkoniumdioxid-Formkörpers mit einer geringeren Beständig-  
keit gegen Abplatzen bzw. Ablösen, führt.

Wenn die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teil-  
15 chen 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  beträgt und die Brenntemperatur 1600  
bis 1850°C beträgt, beträgt die Brenndauer vorzugsweise  
etwa 5 bis etwa 10 h.

Wie vorstehend beschrieben, kann ein feuerfester Zirkonium-  
20 dioxid-Formkörper, der aus mindestens teilweise stabilisier-  
tem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt  
hat, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung  
nach einem Verfahren hergestellt werden, das die folgenden  
Stufen umfaßt:

25 Granulieren einer Mischung von Teilchen von Zirkonium-  
dioxid, die einem monoklinen System angehören, mit Teilchen  
des Stabilisators in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht der Zirkoniumdioxid-Teilchen und der  
Stabilisator-Teilchen, unter Verwendung eines Bindemittels,  
30 wobei der Stabilisator besteht aus mindestens einer Substanz,  
die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen  
besteht aus  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wobei die Zirkoniumdioxid-  
Teilchen und die Stabilisator-Teilchen genügend klein sind,  
so daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieb-  
35 öffnung 44  $\mu\text{m}$ ) passieren können und die durchschnittliche  
Teilchengröße der Zirkoniumdioxid-Teilchen 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$   
beträgt;  
das Formen der vorgegebenen Gestalt aus der granulierten

- 1 Mischung; und  
das Brennen der granulierten Mischung mit der so geformten  
vorgegebenen Gestalt bei einer Temperatur von 1700 bis  
1850°C, um ein Sintern der Zirkoniumdioxid-Teilchen und  
5 eine gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids  
zu bewirken.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die  
beiliegenden Zeichnungen, aus denen die obengenannten und  
10 weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung klarer  
werden, näher beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Diagramm, das die Biegefestigkeit bei Raum-  
temperatur (R.T.) und bei 1400°C verschiedener  
15 Proben eines unter Anwendung bevorzugter Ausführ-  
ungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens her-  
gestellten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkör-  
pers bei Änderung des Mengenanteils des Stabili-  
sators MgO oder CaO, bezogen auf das Gesamtgewicht  
20 der Mischung aus dem Zirkoniumdioxid und dem  
Stabilisator, von 1 bis 6 Gew.-% zeigt;  
und

- Fig. 2(a) bis (d) Erläuterungen der Ergebnisse des Abschreck-  
25 tests.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher er-  
läutert.

### 30 Beispiel und Vergleichsbeispiel

- Mischungen aus Baddeleyit-Pulver oder -Teilchen und Meer-  
wasser-Magnesiumoxid-Pulver oder -Teilchen wurden herge-  
stellt durch Mischen der Baddeleyit-Teilchen mit einer  
35 Teilchengröße, die klein genug war, so daß sie das Tyler-  
Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung 44 µm) passierten,  
mit den Meerwasser-Magnesiumoxid-Teilchen mit einer Teil-  
chengröße, die klein genug war, so daß sie das Tyler-Stan-

1 dardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung 44  $\mu\text{m}$ ) passierten,  
wobei letztere in Mengen von jeweils 1, 2, 3, 4, 5 und 6  
Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus dem  
Baddeleyite und dem Meerwasser-Magnesiumoxid, zugemischt  
5 wurden und diese Mischungen der Teilchen wurden weiter ge-  
mahlen bis auf eine durchschnittliche Teilchengröße von  
4  $\mu\text{m}$  zur Herstellung von sechs Typen einer Pulvermischung  
(Proben Nr. 1 bis 6). Nachdem jeder der sechs Typen von  
gemahlenen Mischungen durch Zugabe von 7 Gew.-% (bezogen auf  
10 das Gewicht der Mischung des Baddeleyit-Pulvers und des  
Meerwasser-Magnesiumoxid-Pulvers) PVA (Polyvinylalkohol)  
zu jeder der gemahlenen Mischungen granuliert worden war,  
wurde jeder der sechs Typen von granulierten Mischungen  
unter einem Druck von 1000 kgf/cm<sup>2</sup> zu einem quadratischen  
15 Pfosten als Vorform geformt. Die sechs Typen von Vorformen  
wurden an der Luft bei 1750°C 5 h lang gebrannt, wobei man  
sechs Typen von feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern  
in Form eines quadratischen Pfostens erhielt.

20 Eine Vergleichsprobe (Probe Nr. 7) wurde wie folgt herge-  
stellt:  
Zuerst wurde eine Mischung aus den Baddeleyit-Teilchen und  
den Magnesiumoxid-Teilchen hergestellt durch Zumischen der  
Magnesiumoxid-Teilchen in einer Menge von 3 Gew.-%, bezogen  
25 auf das Gewicht der Mischung aus den Baddeleyit-Teilchen  
und den Stabilisator-Teilchen, und diese Mischung wurde  
elektrisch geschmolzen und stabilisiert, wobei man einen  
elektrisch geschmolzenen Zirkoniumdioxid-Block erhielt.  
Der elektrisch geschmolzene Zirkoniumdioxid-Block wurde  
30 dann pulverisiert und gemahlen zu einem elektrisch ge-  
schmolzenen Zirkoniumdioxid-Pulver mit einer durchschnitt-  
lichen Teilchengröße von 4  $\mu\text{m}$ . Dieses elektrisch ge-  
schmolzene Zirkoniumdioxid-Pulver wurde unter Verwendung  
des PVA granuliert, das granuliert Zirkoniumdioxid wurde  
35 zu einem quadratischen Pfosten geformt und dann unter den  
gleichen Bedingungen wie die Proben 1 bis 6 gebrannt, wo-  
bei man einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Form-  
körper erhielt.

- 1 Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der  
sechs Typen von feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern  
(Beispiel 1: Proben Nr. 1 bis 6), die unter Anwendung  
der bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen  
5 Verfahrens erhalten wurden, und des feuerfesten Zirkonium-  
dioxid-Vergleichs-Formkörpers (Vergleichsbeispiel) sind in  
der folgenden Tabelle I und in der Fig. 1 angegeben.

Wie aus der Tabelle I und der Fig. 1 hervorgeht, ist die  
10 Biegefestigkeit der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper  
der Proben 1 bis 6 mehr als doppelt so hoch wie diejenige  
des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers  
(Vergleichsbeispiel) bei Raumtemperatur und bei 1400°C,  
d.h. mit anderen Worten innerhalb des Temperaturbereiches  
15 von Raumtemperatur bis zu etwa 1400°C.

Die Testergebnisse in bezug auf die Biegefestigkeit der  
feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1  
bis 6 zeigen auch, daß durch einen zu hohen oder einen zu  
20 niedrigen Mengenanteil an MgO die Biegefestigkeit des  
gebildeten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers ab-  
nimmt.

25

30

35

1

Tabelle I

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers  
in Abhängigkeit von dem MgO-Mengenanteil im Vergleich zu  
dem Vergleichsbeispiel

5

Beispiel							Vergl.- Beisp.	
Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	
MgO (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6	3	
spez. Schüttgewicht	5.30	4.99	4.53	4.59	4.64	4.63	4.63	
scheinbares spez. Gewicht	5.52	5.58	5.59	5.58	5.48	5.49		
scheinbare Porosität (%)	3.8	10.4	19.0	17.7	15.3	15.7	16.9	
Biegefestig- keit (kgf/cm <sup>2</sup> )	bei Raumtemp.	422	756	970	1605	1255	1150	210
	bei 1 400°C	181	259	268	260	121	112	52
dynamischer Elastizitätsmo- dul (10 <sup>6</sup> kg/cm <sup>2</sup> )	0.90	1.18	1.09	1.21	1.30	1.32	0.39	
Druckfestigkeit (kgf/cm <sup>2</sup> )	1650	2680	3460	3600	3110	2760	850	
Koeffizient der Wärmeschock- beständigkeit R	84	118	142	120	103	98	77	

25

Nach der vorstehenden Tabelle I ist der dynamische Elastizi-  
tätsmodul der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der  
Proben 1 bis 6 beträchtlich höher als derjenige des feuer-  
festen Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers (Probe 7),

30 was nahelegt, daß die feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkör-  
per der Proben 1 bis 6 eine höhere Festigkeit und eine  
höhere Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen) aufweisen als  
der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper.

35 Aus der Tabelle I geht auch hervor, daß die Proben 3 und  
4 eine viel höhere Druckfestigkeit und Biegefestigkeit so-  
wohl bei niedrigen Temperaturen als auch bei hohen Tempera-  
turen aufweisen als der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Ver-

1 gleichs-Formkörper und daß sie auch eine mittlere Bestän-  
 digkeit gegen Abplatzen (Reißen) aufweisen, weil die schein-  
 bare Porosität der Proben 3 und 4 in dem Bereich von 17,7  
 bis 19,0 % liegt.

5

Wie aus der Tabelle I ferner hervorgeht, ist der thermische  
 Schockbeständigkeitskoeffizient R der MgO als Stabilisator  
 enthaltenden feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper maximal,  
 wenn der Mengenanteil von MgO etwa 3 Gew.-% beträgt, und  
 10 der Koeffizient R ist auch beträchtlich höher als derjenige  
 des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers  
 (Probe 7), wenn der MgO-Mengenanteil in dem Bereich von  
 2 bis 6 Gew.-% liegt, was anzeigt, daß die MgO als Stabili-  
 sator enthaltenden feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper  
 15 dem feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper in  
 bezug auf die Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen), ins-  
 besondere in bezug auf die thermische Beständigkeit gegen  
 Abplatzen (Reißen) überlegen sind, wobei der thermische  
 Schockbeständigkeitskoeffizient R durch die folgende Gleichung  
 20 definiert ist:

$$R = \frac{S(1 - \gamma)}{E\alpha}$$

worin bedeuten:

- S die vom Biegen des feuerfesten Zirkoniumdioxid-  
 25 Formkörpers abgeleitete Bruchfestigkeit,
- E der Young'sche Modul des feuerfesten Zirkoniumdi-  
 oxid-Bruchkörpers,
- $\gamma$  das Poisson-Verhältnis des feuerfesten Zirkonium-  
 dioxid-Formkörpers und
- 30  $\alpha$  der lineare Ausdehnungskoeffizient des feuerfesten  
 Zirkoniumdioxid-Formkörpers.

Die Verbesserung der Temperaturwechsel-Beständigkeit (spal-  
 ling resistance) des erfindungsgemäß hergestellten feuerfe-  
 35 sten Zirkoniumdioxid-Formkörpers konnte bestätigt werden  
 durch einen Abschrecktest (Spalttest), bei dem jedes Test-  
 stück zuerst 30 min lang bei 1300°C gehalten und dann  
 durch Werfen des Teststückes in Wasser schnell abgeschreckt



1 wurde. Als Ergebnis des Tests, der mit den feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern der Proben 2, 3 und 4 und dem feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper durchgeführt wurde, wurde festgestellt, daß, wie aus den Fig. 2b, 2c, 5 2d bzw. 2a ersichtlich ist, keine Rißbildung in dem feuerfesten Formkörper der Probe 3 auftrat, wie in Fig. 2c dargestellt, während in den feuerfesten Formkörpern der Proben 2 und 4 einige Risse auftraten (Fig. 2b bzw. 2d). Im Gegensatz dazu traten in dem feuerfesten Formkörper des Vergleichsbeispiels breite und schwerwiegende Risse auf (Fig. 10 2a).

In einem weiteren Test wurde jeder der plattenförmigen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6 15 und des Vergleichsbeispiels (Probe 7) nach einer geeigneten Oberflächenbehandlung derselben auf eine verschiebbare Platte eines Schieber-Systems zum Steuern bzw. Kontrollieren des Austrags von geschmolzenem Stahl aus der Gießpfanne aufgebracht.

20

Als Ergebnis trat ein Abplatz- bzw. Ablösungsphänomen auf der gleitenden Oberfläche des Schiebers des Vergleichsbeispiels auf (es entstanden feine Risse und die Oberfläche löste sich teilweise ab), während kein derartiges Abplatz- 25 bzw. Ablösungsphänomen bei den Platten der Proben 1 bis 6 festgestellt wurde. Diese Ergebnisse zeigen die Überlegenheit der feuerfesten Formkörper der Proben 1 bis 6 gegenüber dem Vergleichsbeispiel auch in bezug auf die Abplatz- bzw. Ablösungsbeständigkeit. Es wurde ferner gefunden, daß 30 die Anzahl der normalen Betriebsoperationen jeder Schieber-Platte aus den Proben 1 bis 6 mehr als doppelt so hoch war wie diejenigen der konventionellen Schieberplatten aus hochfeuerfestem Aluminiumoxid oder feuerfestem Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Material.

35

Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung wurde Magnesiumoxid als Stabilisator verwendet, nahezu die gleichen Effekte wurden jedoch erhalten, wenn

- 1 die feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper auf die gleiche Weise erfindungsgemäß hergestellt wurden unter Verwendung von Calciumoxid oder Yttriumoxid anstelle von Magnesiumoxid, wie in Fig. 1 dargestellt und in den folgenden  
5 Tabellen II oder III angegeben.

So ist beispielsweise bei Verwendung von CaO als Stabilisator, wie aus der Fig. 1 ersichtlich, die Biegefestigkeit der gebildeten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper bei  
10 Raumtemperatur maximal, wenn der Mengenanteil des Stabilisators etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung von Calciumoxid und Baddeleyit, beträgt wie im Falle der Probe 4.

15

Tabelle II

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers in Abhängigkeit von dem CaO-Mengenanteil

20

25

30

Probe Nr.	8	9	10	11	12	13
CaO (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6
spez. Schüttgewicht	5.07	4.90	4.50	4.52	4.40	4.19
scheinbares spez. Gewicht	5.57	5.62	5.66	5.78	5.64	5.58
scheinbare Porosität (%)	9.0	12.8	20.5	21.8	22.0	24.0
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm <sup>2</sup> )	519	562	600	1225	812	765

35

1

Tabelle III

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers  
in Abhängigkeit von dem  $Y_2O_3$ -Mengenanteil

5

10

15

Probe Nr.	14	15	16	17	18	19
$Y_2O_3$ (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6
spez. Schüttgewicht	5.28	5.02	4.79	4.91	5.11	5.20
scheinbares spez. Gewicht	5.60	5.73	5.82	5.88	5.79	5.88
scheinbare Porosität (%)	12.2	15.2	17.6	18.8	20.6	26.3
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm <sup>2</sup> )	431	595	639	615	573	515

Beispiel 2

20 Die Abhängigkeit der Eigenschaften der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper von der durchschnittlichen Teilchengröße der Baddeleyit-Teilchen, die gebrannt werden, wurde untersucht (Tabelle IV). Die feuerfesten Formkörper der Proben Nr. 20 und 21 wurden in Form einer Scheibe (mit

25 einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 40 mm) auf die gleiche Weise wie die Probe Nr. 3 in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die durchschnittliche Teilchengröße des Baddeleyits in der Probe Nr. 20 0,3  $\mu m$  betrug. Die folgende Tabelle IV zeigt, daß das Ausmaß der Kontraktion oder Schrumpfung der Vorform während des Brennens

30 um so höher ist, je kleiner die Teilchengröße der dem Brennen unterzogenen Baddeleyit-Teilchen ist, obgleich die Druckfestigkeit des gebildeten feuerfesten Formkörpers erhöht wird.

1

Tabelle IV

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers  
in Abhängigkeit von der Teilchengröße

5

10

15

Probe Nr.	20	21
durchschnittliche Größe der Baddeleyit-Teilchen ( $\mu\text{m}$ )	0.3	4.0
spez. Schüttgewicht	5.20	4.45
scheinbare Porosität (%)	6.5	20.3
Druckfestigkeit bei Raumtemp. ( $\text{kgf/cm}^2$ )	3500	1100
Kontraktionsrate (%)	-14.8	-2.5

Beispiel 3

Die Abhängigkeit der Eigenschaften der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper von der Brenntemperatur wurde ebenfalls untersucht (Tabelle V). Die feuerfesten Formkörper der Proben Nr. 22, 23 und 24, die jeweils 4 Gew.-% MgO-Teilchen, bezogen auf die Mischung der Baddeleyit-Teilchen und der MgO-Teilchen enthielten, wurden auf die gleiche Weise wie der feuerfeste Formkörper der Probe Nr. 4 im Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Brenntemperatur für die Proben Nr. 22, 23 und 24 jeweils 1600°C, 1730°C und 1850°C betrug. Die folgende Tabelle V zeigt, daß die scheinbare Porosität des gebildeten feuerfesten Körpers um so geringer ist, je höher die Brenntemperatur ist, obgleich die Biegefestigkeit desselben zunimmt.

1

Tabelle V

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers  
in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

5

10

Probe Nr.	22	23	24
Brenntemperatur (°C)	1600	1730	1850
spez. Schüttgewicht	4.19	4.59	5.5
scheinbares spez. Gewicht	5.63	5.58	5.60
scheinbare Porosität (%)	25.6	17.7	8.04
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm <sup>2</sup> )	765	1605	1530

15

Wenn die vorgeformte Mischung aus den feinen Teilchen aus dem Zirkoniumdioxid, die einem monoklinen System angehören, und den feinen Teilchen des Stabilisators wie vorstehend angegeben einer gleichzeitigen Sinterungs- und Stabilisierungsbehandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen wird, erhält man einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit neuartigen Eigenschaften, die in den konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien nicht zu finden sind. Dank der ausgezeichneten mechanischen und physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der hohen Biegefestigkeit, der hohen Temperaturwechselbeständigkeit und der hohen Korrosionsbeständigkeit und dgl. kann der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper nicht nur als feuerfeste Platte, wie z.B. als Schieberplatte und als stationäre Platte eines Schiebersystems, sondern auch in großem Umfange für andere feuerfeste Formkörper, die unter strengen Bedingungen eingesetzt werden sollen, verwendet werden.

35

Fig. 1

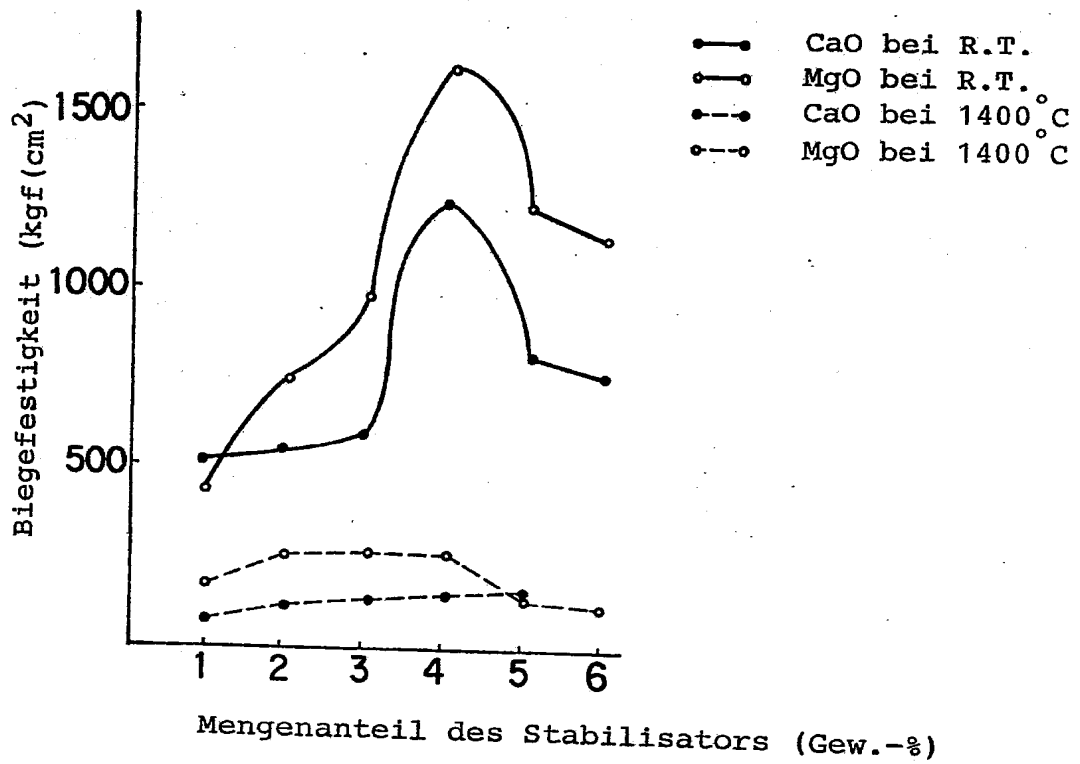


Fig. 2

